

**Accession Nbr :**

2003-334470 [32]

**Sec. Acc. CPI :**

C2003-087114

**Sec. Acc. Non-CPI :**

N2003-267989

**Title :**

Production of solutions containing polymeric organic semiconductors comprises dissolving a polymeric organic semiconductor in solvent, post treating, and filtering the solution obtained using dead-end filtration and/or cross-flow filtration

**Derwent Classes :**

A85 L03 U11

**Patent Assignee :**

(COVI-) COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH  
(BECK/) BECKER H  
(BERG/) BERG S  
(KREU/) KREUDER W  
(SAUE/) SAUER A  
(SPRE/) SPREITZER H

**Inventor(s) :**

BECKER H; BERG S; KREUDER W; SAUER A; SPREITZER H


**Nbr of Patents :**


6


**Nbr of Countries :**

28

**Patent Number :**

 DE10141624 A1 20030306 DW2003-32 C08J-003/11 15p \*  
AP: 2001DE-1041624 20010824

 WO200319694 A2 20030306 DW2003-32 H01L-051/20 Ger  
AP: 2002WO-EP09382 20020822  
DSNW: CN JP KR US  
DSRW: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LU MC  
NL PT SE SK TR

 EP1421635 A2 20040526 DW2004-35 H01L-051/40 Ger  
FD: Based on WO200319694  
AP: 2002EP-0796263 20020822; 2002WO-EP09382 20020822

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DSR: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE SK TR

KR2004049304 A 20040611 DW2004-66 H01L-051/40  
AP: 2004KR-0702743 20040224

US20040206939 A1 20041021 DW2004-70 H01B-001/00  
AP: 2002WO-EP09382 20020822; 2004US-0487665 20040419

CN1547780 A 20041117 DW2005-16 H01L-051/40  
AP: 2002CN-0816623 20020822

**Priority Details :**

2001DE-1041624 20010824

**IPC s :**

C08J-003/11 H01B-001/00 H01L-051/20 H01L-051/40 C08G-061/02 C09D-  
005/24 C09D-011/00 C09K-011/06 H01L-051/30

**Abstract :**

DE10141624 A

NOVELTY - Production of solutions containing polymeric organic semiconductors comprises dissolving a polymeric organic semiconductor in a suitable starting solvent; post treating the starting solution; and filtering the solution obtained using dead-end filtration and/or cross-flow filtration and isolating the filtered solution containing a polymeric organic semiconductor.

DETAILED DESCRIPTION - Production of solutions containing polymeric organic semiconductors comprises dissolving a polymeric organic semiconductor in a suitable starting solvent; post treating the starting solution; and filtering the solution obtained using dead-end filtration and/or cross-flow filtration and isolating the filtered solution containing a polymeric organic semiconductor.

Preferably a mixture of polymeric organic semiconductors (polymer blend), optionally in combination with one or more low molecular additives, is used in the first step. Post-treating is carried out using an ultrasound machine, a high shearing dispersion stirrer and/or a disintegrator. The solution obtained in the second step is pre-filtered before being filtered in the final step. The concentration-viscosity ratio of the filtered solution obtained is adjusted by adding a solvent or solvent mixture.

USE - Used in the production of polymeric organic luminescent diodes, integrated circuits, field effect transistors, thin film transistors, solar cells and laser diodes (claimed).

ADVANTAGE - The process is simple, efficient and reproducible. (Dwg.0/0)

**Manual Codes :**

CPI: A07-A05 A12-E11 L03-E05B L04-A04D L04-E01A L04-E01E L04-E03

EPI: U11-A01F U11-C01J5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Update Basic :**

2003-32

**Update Basic (Monthly) :**

2003-05

**Update Equivalents :**

2003-32; 2004-35; 2004-66; 2004-70; 2005-16

**Update Equivalents (Monthly) :**

2003-05; 2004-06; 2004-10; 2004-11; 2005-03

... PAGE BLANK (08)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/019694 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01L 51/20**,  
51/30, C08G 61/02, C09K 11/06

Glashütten (DE). **KREUDER, Willi** [DE/DE]; Sertorius-  
ring 13, 55126 Mainz (DE). **BERG, Sybille** [DE/DE]; Rhe-  
instrasse 11, 66294 Bodenheim (DE). **SAUER, Andreas**  
[DE/DE]; Schüttelhelmweg 3, 60529 Frankfurt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09382

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. August 2002 (22.08.2002)

(74) **Anwalt: LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PART-  
NER**; Industriepark Höchst, Gebäude F 821, 65926  
Frankfurt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CN, JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
101 41 624.5 24. August 2001 (24.08.2001) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS  
GMBH** [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): SPREITZER, Hubert**  
[DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE).  
**BECKER, Heinrich** [DE/DE]; Zum Talblick 30, 61479

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** SOLUTIONS OF POLYMER SEMICONDUCTORS

(54) **Bezeichnung:** LÖSUNGEN POLYMERER HALBLEITER

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing particle-free solutions of polymer semiconductors and to the use of the same for producing layers of polymer semiconductors in polymer organic light-emitting diodes (PLEDs), organic integrated circuits (O-ICs), organic field effect transistors (OFETs), organic thin-film transistors (OTFTs), organic solar cells (OSCs) and organic laser diodes (O-laser).

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von partikelfreien Lösungen polymerer Halbleiter sowie deren Verwendung zur Erzeugung von Schichten polymerer Halbleiter in polymeren organischen Leuchtdioden (PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen Solarzellen (OSCs) oder organischen Laserdioden (O-Laser).



**WO 03/019694 A2**

## Lösungen polymerer Halbleiter

Die vorliegende Erfindung betrifft Lösungen polymerer Halbleiter sowie deren Verwendung in der Elektronikindustrie.

In einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet.

So finden schon seit etlichen Jahren Ladungstransportmaterialien auf organischer Basis (i. d. R. Lochtransporter auf Triarylaminbasis) Verwendung in Kopiergeräten. Die Verwendung spezieller halbleitender organischer Verbindungen, die zum Teil auch zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in Organischen bzw. Polymeren Elektrolumineszenz-Vorrichtungen.

Die Verwendung organischer Ladungstransportschichten in Anwendungen wie Organischen Integrierten Schaltungen (Organischen ICs) und Organischen Solarzellen ist zumindest im Forschungsstadium schon fortgeschritten, so daß eine Markteinführung innerhalb der nächsten Jahre erwartet werden kann.

Die Anzahl weiterer Möglichkeiten ist sehr groß, häufig jedoch nur als Abwandlung der oben aufgeführten Prozesse zu sehen, wie die Beispiele Organische Feststofflaserdioden und Organische Photodetektoren belegen.

Bei einigen dieser modernen Anwendungen ist die Entwicklung teilweise bereits sehr weit fortgeschritten, dennoch besteht - je nach Applikation - immer noch ein immenser Bedarf an technischen Verbesserungen.

Allgemein kann man davon ausgehen, daß für viele der oben genannten Anwendungsmöglichkeiten sowohl niedermolekulare organische Halbleiter als auch polymere organische Halbleiter für einen Einsatz geeignet sein können. Je nach Verwendung gibt es bestimmte Vorteile für eine der beiden Stoff-Varianten.



Generell ist jedoch zu vermerken, daß bei Verwendungen, die den Einsatz von unverdünnten bzw. nahezu unverdünnten Halbleitern benötigen, sich die jeweiligen Beschichtungsmethoden der niedermolekularen bzw. der polymeren Halbleiter prinzipiell unterscheiden:

- Niedermolekulare Halbleiter werden dann üblicherweise durch Vakuumprozeße in die entsprechenden Schichten aufgebracht. Eine Strukturierung erfolgt dabei z. B. durch Maskenprozeße. Ein Aufbringen durch Lösungsprozeße, z. B. verschiedene Druckverfahren, Rackeln oder Spin-Coaten, ist für unverdünnte niedermolekulare Halbleiter nicht generell anwendbar, da häufig amorphe Schichten erzeugt werden müssen, was für diese Substanzen selten aus Lösung gelingt.
- Polymere Halbleiter können üblicherweise nur aus Lösung verarbeitet werden. Eine Strukturierung kann hierbei durch das verwendete Beschichtungsverfahren (z. B. verschiedene Drucktechniken) bzw. durch nachträgliches Bearbeiten (z. B. Photostrukturierung) bzw. mit Hilfe typischer Photolack-Techniken (Vernetzung, Abtragen an nicht vernetzten Stellen, Erneutes Beschichten, usw.) erfolgen.

Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal beim Einsatz von niedermolekularen bzw. polymeren Halbleitern ist daher die Beschichtungsmethode.

Eine Beschichtung aus Lösung ist dabei deutlich besser skalierbar. Während eine Vakuumbeschichtung meist ein Batch-Prozeß ist, kann unter Verwendung geeigneter Methoden ein Lösungsprozeß kontinuierlich betrieben werden, was einen deutlichen Kostenvorteil bedeutet und für Massenproduktion vorteilhaft ist.

Es ist daher von hoher wirtschaftlicher Bedeutung, qualitativ hochwertige Lösungen polymerer Halbleiter, die eine gleichbleibende Qualität aufweisen, zur Verfügung zu stellen.

Die Verwendung und Herstellung derartiger Lösungen ist bereits mannigfaltig beschrieben, wobei allerdings bislang kein Wert auf die tatsächliche skalierbare Präparation der eigentlichen Lösungen gelegt wurde. Dies dürfte vor allem daraus resultieren, daß in den meisten Fällen kein reproduzierbares Verfahren angestrebt wurde, sondern vielmehr die forschungsübliche Verwendung im Vordergrund stand.

Im Stand der Technik, die eine Verwendung löslicher konjugierter Polymere beschreiben, wird nicht näher auf die genaue Bereitung dieser Lösungen eingegangen:

- EP 443861 beschreibt ein lösliches PPV-Derivat (Diheptyloxy-PPV) welches aus Chloroform-Lösung aufgebracht werden kann. Die dabei erzielten Device-Parameter in einer untersuchten PLED sind völlig unzureichend; auch wird nichts über die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse berichtet.
- Jpn. J. Appl. Phys. **1989**, 28, L1433 beschreibt analog dazu lösliche Polyfluoren-Derivate. Aber auch hier fehlt gänzlich der Hinweis auf die Präparation stabiler Lösungen.

Analoge Angaben finden sich im gesamten Stand der Technik. Es wurden zwar sehr gute Anwendungseigenschaften mit Lösungen polymerer Halbleiter – vor allem im Einsatz in PLEDs – berichtet, jedoch fehlt praktisch jeglicher Hinweis zur Reproduzierbarkeit, Verfügbarkeit und Stabilität entsprechender Lösungen.

Wie oben schon beschrieben, ist es daher von hohem kommerziellen Interesse, qualitativ hochwertige Lösungen polymerer Halbleiter, die eine gleichbleibende Qualität aufweisen, bereitzustellen. Dies ist Aufgabe der hier vorliegenden Erfindung.

Für gute Verarbeitbarkeit, Reproduzierbarkeit und Anwendungseigenschaften sind folgende Parameter wichtig:

1. Möglichst gleichbleibendes Konzentrations-Viskositäts-Verhältnis, was durch ein möglichst konstantes Molekulargewicht (möglichst geringe Chargen-Schwankungen) gewährleistet werden kann.
2. Hochreines Lösemittel.
3. Freiheit von Staubpartikeln bzw. Partikeln allgemein.
4. Verfügbarkeit in industriell relevanten Mengen.
5. Stabilität der Lösung über einen relevanten Zeitraum.

Gerade der Punkt 1 ist in der Praxis schwer erreichbar. Häufig sind halbleitende Polymere von hochmolekularer Natur (d. h.  $M_w$  Werte  $> 500.000$  teilweise  $> 1.000.000$ ,  $M_n$  Werte  $> 100000$ , häufig  $> 250.000$ ) und werden beispielsweise durch

Polymerisation (z. B. Dehydrohalogenierungs-Polymerisation bei Poly-p-phenylen-vinylenen [PPVs], vgl. z. B. EP-A-944663) oder Polykondensation (z. B. Suzuki-Polymerisation bei Poly-fluorenen [PFs], vgl. z. B. EP-A-1025142) erhalten. Obwohl diese Prozesse gut steuerbar sind, ist doch in der Regel eine Reproduktion des Molekulargewichts und der Polydispersität nicht beliebig gut erzielbar und es kommt zu Variationen im Bereich von wenigstens  $\pm 5\%$ , teilweise von ca.  $\pm 10\%$  (vgl. auch Beispiel 1).

Diese an sich kleinen Schwankungen führen dann aber bei der Präparierung entsprechender Lösungen zu folgendem Problem:

Setzt man beispielsweise die Konzentration der Lösung fest (z. B. 5 g/l) und verwendet man zwei Polymere, deren  $M_w$  sich um ca. 10% unterscheidet (z. B. 1.500.000 zu 1.350.000) so erhält man zwei Lösungen, die sich in der Viskosität deutlich unterscheiden (z. B. 25 mPa\*s zu 18 mPa\*s @ 40 s<sup>-1</sup>) (vgl. hierzu auch Beispiel 1). Die eigentlich relativ geringen Schwankungen im Molekulargewicht führen also beim Parameter, der für die Anwendungseigenschaften von Polymerlösungen entscheidend ist (Viskosität bzw. Konzentrations-Viskositäts-Verhältnis) zu deutlichen Variationen.

Dies hat für einen industriellen Prozeß drastische Auswirkungen: für Lösungen, die von einem neuen Polymer-Ansatz stammen, müssen die Beschichtungsparameter gänzlich neu eingestellt werden, was zumindest die Kosten stark erhöht, teilweise auch die industrielle Verwendung der entsprechenden Lösungen verhindert.

Auch der Punkt 3 ist für polymere Halbleiter ein nicht-triviales Problem. Durch das hohe Molekulargewicht der entsprechenden Polymere ist die Filtration entsprechender Lösungen nicht einfach durchführbar. Die hochmolekularen Polymere bilden in Lösung teilweise SUPRAMOLEKULARE Strukturen (chemische oder physikalische Aggregate) aus, die die an sich schon großen Polymermoleküle noch vergrößern. Dies führt dazu, daß Filter bei der Verwendung sehr schnell verstopfen, was zum einen unwirtschaftlich ist, zum anderen den Prozeß entweder sehr langsam (teuer) bzw. teilweise schlicht unmöglich macht.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Lösungen polymerer Halbleiter, die die oben genannten Eigenschaften aufweisen, einfach, effizient und reproduzierbar hergestellt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen enthaltend polymere organische Halbleiter umfassend die Schritte:

- A) Lösen von mindestens einem polymeren organischen Halbleiter in einem geeigneten Lösemittel (STARTLÖSUNG).
- B) Nachbehandlung der STARTLÖSUNG aus Schritt A) (LÖSUNG).
- C) Filtration der LÖSUNG aus Schritt B) mittels Dead-end-Filtration und/oder Cross-Flow-Filtration und Isolierung der filtrierten Lösung enthaltend mindestens einen polymeren organischen Halbleiter (FILTRIERT LÖSUNG).

Die Herstellung der STARTLÖSUNG gemäß Schritt A) erfolgt indem mindestens ein polymerer organischer Halbleiter oder eine Mischung mehrerer polymerer organischer Halbleiter (Polymerblend), gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren niedermolekularen Zusatzstoffen (z. B. Dotierstoffe um Farbe oder Leitfähigkeit zu beeinflussen) im gewünschten Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch gelöst werden. Die STARTLÖSUNG kann auch noch dispersionsartige Bestandteile aufweisen. Die Herstellung der STARTLÖSUNG gemäß Schritt A) erfolgt durch Einwirken von Scherkräften, beispielsweise durch Rühren bzw. Durchmischen, gegebenenfalls unter Temperierung. Üblicherweise ist die STARTLÖSUNG optisch klar.

Die Nachbehandlung der STARTLÖSUNG gemäß Schritt B) erfolgt mittels einer oder mehrerer mechanischen Nachbehandlung(en). Geeignete Beispiele für die mechanische Nachbehandlung sind die Behandlung mit Ultraschall (z. B. Ultraschallbad, Ultraschallhorn, Durchfluß-Ultraschall-Vorrichtung), die Behandlung mit einem schnell rührenden, hochscherenden Dispergierrührer oder auch die mechanische Behandlung mit einem sogenannten Desintegrator sein. Die behandelte STARTLÖSUNG wird anschließend als LÖSUNG bezeichnet.

In Schritt C) wird die LÖSUNG aus Schritt B) filtriert. Geeignete Filtrationsmethoden sind sowohl die sogenannte Dead-end-Filtration als auch die Cross-Flow-Filtration, die auch gegebenenfalls miteinander kombiniert werden können. Zusätzlich können noch weitere Filtrationsverfahren zur Anwendung kommen. Diese können je nach

Anforderungsprofil an die filtrierter Lösung Schritt C) vor- oder nachgeschaltet sein. Auf diese Art und Weise können höhere Durchsätze erzielt werden und ein Verstopfen der Feinfilter vermieden bzw. verringert werden. So erhält man eine **FILTRIERT LÖSUNG**.

Sofern erforderlich kann die **FILTRIERT LÖSUNG** durch Zugabe von etwas filtriertem Lösemittel auf die angestrebte Konzentration (+ Viskosität) verdünnt werden. Auf diese Weise kann das Konzentrations-Viskositäts-Verhältnis gezielt und reproduzierbar eingestellt werden. Die Zugabe der filtrierten Lösemittel bzw. Lösemittelgemische erfolgt vorteilhafterweise in Reinräumen, vorzugsweise in Reinräumen der Klasse 100, insbesondere der Klasse 10.

Die zugegebenen Lösemittel bzw. Lösemittelgemische sind zuvor durch Filtration von Partikeln befreit worden. Die verwendeten Filter haben mindestens die gleiche, vorzugsweise eine geringen Porengröße, als die für Schritt C) benutzten.

Dieses Verfahren hat die folgenden Vorteile:

1. Das Verfahren ist skalierbar und somit industriell anwendbar.
2. Das Verfahren führt zu gut reproduzierbaren Ergebnissen.
3. Das Verfahren führt zu Lösungen, die aufgrund ihrer Partikelfreiheit für den Einsatz in typischen Halbleiteranwendungen (vgl. unten) gut geeignet sind.
4. Durch die Reproduzierbarkeit ist der Einsatz dieser Lösungen (bei Chargenwechsel) nur mit minimalem Aufwand verbunden.
5. Das Verfahren führt zu langzeitstabilen Lösungen (vgl. auch Beispiel 6).

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dann gegeben, wenn alle Prozeßschritte weitestgehend unter inerter Atmosphäre stattfinden, d. h. wenn z. B. jeweils unter Stickstoff oder Argon gearbeitet wird.

Des weiteren ist es bevorzugt, zumindest die Filtration und die optionale finale Lösemittelzudosierung in einer Reinraumumgebung durchzuführen. Dies hilft nachträglichen Eintrag von Staubpartikeln zu vermeiden.

Es ist nun eine Möglichkeit, die derart bereiteten Lösungen polymerer Halbleiter direkt für die entsprechende Anwendung zu verwenden, d. h. durch ein entsprechendes Beschichtungsverfahren direkt für die beabsichtigte Verwendung zu benutzen.

Eine andere – vom Prozeßablauf her – bevorzugte Möglichkeit ist es, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugten erfindungsgemäßen Lösungen zunächst abzufüllen, eventuell zu lagern, an einen anderen Ort zu transportieren und schließlich erst nach geraumer Zeit zu verwenden.

Dafür ist es sinnvoll, geeignete Behältnisse zu verwenden, die zum einen die erzielte Staubbefreiheit konservieren, und auch sonst keine Einflüsse auf die Lösungen haben.

Es ist daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung, die erfindungsgemäß erzeugten Lösungen in Reinraum-geeignete Behältnisse abzufüllen und diese dann dicht geschlossen zu lagern und zu transportieren. Auch die Abfüllung selbst erfolgt vorzugsweise in Reinräumen der Klasse 100, insbesondere der Klasse 10,

Derartige Behältnisse sind bekannt. So bietet z. B. die Firma ATMI Packaging, Minneapolis, MN 55438 (früher auch bekannt als Now Technologies Inc.) Flaschen in verschiedenen Größen an, die aus einer stabilen Kunststoff- oder Metallflasche bestehen, und eine absolut inerte Einlage beispielsweise aus PTFE oder PTFE/PFA aufweisen. Weiterhin kommen beispielsweise auch staubfrei gewaschene Glas- oder Quarzglasflaschen in Frage.

Bevorzugt wird diese Abfüllung und Lagerung weiterhin unter inerter Atmosphäre durchgeführt. Hierbei kann es sich als sinnvoll erweisen, die o. g. Kunststoff-Flaschen in ein weiteres Behältnis einzusiegeln, und dieses Behältnis mit einem inerten Gas zu füllen.

Die Viskosität der erfindungsgemäßen Lösungen ist variabel. Allerdings verlangen gewisse Beschichtungstechniken eine Verwendung gewisser Viskositätsbereiche. So ist für die Beschichtung via Tintenstrahldrucken (IJP = Ink-Jet-Printing) ein Bereich von ca. 4 bis 25 mPa\*s als sinnvoll anzugeben. Für andere Druckverfahren,

z. B. Tiefdruckverfahren oder Siebdruck, kann aber auch eine deutlich höhere Viskosität, beispielsweise im Bereich von 20 bis 500 mPa\*s, durchaus Vorteile ergeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann nun für eine große Vielzahl von polymeren Halbleitern verwendet werden. Allgemein sind polymere Halbleiter im Sinne dieser Beschreibung polymere organische oder auch polymere metallorganische Verbindungen, die – als Feststoff bzw. als konkrete Schicht – halbleitende Eigenschaften aufweisen, d. h. bei denen die Energielücke zwischen Leitungs- und Valenzband zwischen 0.1 und 4 eV liegt.

Als polymere organische Halbleiter im Sinne der vorliegenden Beschreibung werden insbesondere

- (i) die in EP-A-0443861, WO 94/20589, WO 98/27136, EP-A-1025183, WO 99/24526, DE-A-19953806 und EP-A-0964045 offenbaren, in organischen Lösemitteln löslichen, substituierten Poly-p-Arylen-Vinylene (PAVs),
- (ii) die in EP-A-0842208, WO 00/22027, WO 00/22026, DE-A-19981010, WO 00/46321, WO 99/54385, WO 00/55927 offenbaren, in organischen Lösemitteln löslichen, substituierten Poly-Fluorene (PFs),
- (iii) die in EP-A-0707020, WO 96/17036, WO 97/20877, WO 97/31048, WO 97/39045 offenbaren, in organischen Lösemitteln löslichen, substituierten Poly-Spirobifluorene (PSFs),
- (iv) die in WO 92/18552, WO 95/07955, EP-A-0690086, EP-A-0699699 offenbaren, in organischen Lösemitteln löslichen, substituierten Poly-Paraphenylene (PPPs),
- (v) die in EP-A-1028136, WO 95/05937 offenbaren, in organischen Lösemitteln löslichen, substituierten Polythiophene (PTs),
- (vi) die in T. Yamamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4832 offenbaren, in organischen Lösemitteln löslichen Polypyridine (PPys),
- (vii) die in V. Gelling et al., *Polym. Prepr.* **2000**, 41, 1770 offenbaren in organischen Lösemitteln löslichen Polypyrrole,
- (viii) substituierte, lösliche Copolymere, die Struktureinheiten von zwei oder mehr der Klassen (i) bis (vii) aufweisen,

- (ix) die in *Proc. of ICSM '98, Part I & II* (in: *Synth. Met.* **1999**, 101 + 102) offenbaren, in organischen Lösemitteln löslichen konjugierten Polymere,
- (x) substituierte und unsubstituierte Poly-vinyl-carbazole (PVKs), wie beispielsweise in R. C. Penwell et al., *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* **1978**, 13, 63-160 offenbart und
- (xi) substituierte und unsubstituierte Triarylaminpolymere, wie vorzugsweise die in JP 2000-072722 offenbaren, verstanden.

Diese polymeren organischen Halbleiter sind durch Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Polymere metallorganische Halbleiter sind beispielsweise in der nicht-offengelegten Anmeldeschrift DE 10114477.6 beschrieben, z. B. metallorganische Komplexe, die in Polymere einpolymerisiert sind.

Die erfindungsgemäß eingesetzten polymeren organischen Halbleiter können auch – wie oben beschrieben - dotiert und/oder als Blend untereinander eingesetzt werden.

Dotiert soll hier bedeuten, daß ein oder mehrere niedermolekulare Substanzen in das Polymer eingemischt werden; Blends sind Mischungen von mehr als einem Polymer, welche nicht zwangsweise alle halbleitende Eigenschaft zeigen müssen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist ebenfalls prinzipiell eine große Vielzahl verschiedener Lösemittel möglich. Voraussetzung für eine sinnvolle industrielle Nutzung sind jedoch folgende Rahmenbedingungen:

1. Das Lösemittel oder Lösemittelgemisch muß in ausreichenden Mengen erhältlich bzw. zumindest zugänglich sein.
2. Das Lösemittel oder Lösemittelgemisch muß in einer für die Anwendung verwendbaren Reinheit verfügbar sein bzw. zumindest durch industriell anwendbare Prozesse auf diese Reinheit gebracht werden können.
3. Das Lösemittel oder Lösemittelgemisch muß für die Anwendung geeignete physikalische Rahmendaten haben (z. B. Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdruck, Viskosität, Umweltverträglichkeit, Giftigkeit).



Beispiele für verwendbare Lösemittel sind mannigfaltig:

Häufig finden aromatische Lösemittel, wie substituierte Benzole (z. B. Toluol, Anisol, Xylole), Heteroaromaten (wie z. B. Pyridin und einfache Derivate), Ether (wie z. B. Dioxan) und weitere organische Lösemittel Verwendung.

Es sind auch schon in verschiedenen Patentanmeldungen Lösemittel speziell für Lösungen polymerer Halbleiter beschrieben.

- So werden in EP-A-1083775 vor allem hochsiedende aromatische Lösemittel mit einem bevorzugten Siedepunkt über 200°C vorgeschlagen, die folgendes Kennzeichen aufweisen: es handelt sich um Benzolderivate, die mindestens drei C-Atome in der oder den Seitenketten besitzen. Bevorzugt werden in der genannten Anmeldung Lösemittel wie Tetralin, Cyclohexyl-benzol, Dodecylbenzol und ähnliche genannt.
- EP-A-1103590 berichtet in Analogie dazu allgemein von Lösemitteln mit einem Dampfdruck (bei der Temperatur des Beschichtungsprozesses) von weniger als 500 Pa (5 mbar), bevorzugt von weniger als 250 Pa (2.5 mbar) und beschreibt hierzu erneut Lösemittel oder Lösemittelgemische von hauptsächlich (hoch)substituierten Aromaten.
- In der nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10111633.0 werden hingegen Lösemittelgemische, bestehend aus mindestens zwei verschiedenen Lösemitteln, von denen eines im Bereich von 140 bis 200°C siedet, genannt. Im allgemeinen werden hier ebenfalls Lösemittelgemische, die hauptsächlich organische Lösemittel, wie Xylole, substituierte Xylole, Anisol, substituierte Anisole, Benzonitril, substituierte Benzonitrile, oder auch Heterocyclen, wie Lutidin oder Morpholin, enthalten, beschrieben.  
Dies können nun beispielsweise Mischungen aus Lösemitteln der unten aufgeführten Gruppe A mit solchen der Gruppe B sein.

#### **Gruppe A:**

o-Xylol, 2,6-Lutidin, 2-Fluor-m-xylol, 3-Fluor-o-xylol, 2-Chlorbenzotrifluorid, Dimethylformamid, 2-Chlor-6-fluortoluol, 2-Fluoranisol, Anisol, 2,3-Dimethylpyrazin, 4-Fluoranisol, 3-Fluoranisol, 3-Trifluormethylanisol, 2-Methylanisol, Phenetol, 4-Methylanisol, 3-Methylanisol, 4-Fluor-3-methyl-anisol,

2-Fluorbenzonitril, 4-Fluor-veratrol, 2,6-Dimethylanisol, 3-Fluorbenzonitril, 2,5-Dimethylanisol, 2,4-Dimethylanisol, Benzonitril, 3,5-Dimethylanisol, N,N-Dimethylanilin, 1-Fluor-3,5-dimethoxybenzol oder N-Methylpyrrolidinon.

**Gruppe B:**

3-Fluor-benzotrifluorid, Benzotrifluorid, Dioxan, Trifluormethoxybenzol, 4-Fluor-benzotrifluorid, 3-Fluor-pyridin, Toluol, 2-Fluor-toluol, 2-Fluor-benzotrifluorid, 3-Fluor-toluol, Pyridin, 4-Fluor-toluol, 2,5-Difluor-toluol, 1-Chlor-2,4-difluorbenzol, 2-Fluor-pyridin, 3-Chlorfluorbenzol, 1-Chlor-2,5-difluorbenzol, 4-Chlorfluorbenzol, Chlorbenzol, 2-Chlorfluorbenzol, p-Xylol oder m-Xylol.

- In der ebenfalls noch nicht offengelegten deutschen Patentanmeldung DE 10135640.4 werden analoge Lösemittel wie die o. g. benutzt, neben den polymeren Halbleitern und den Lösemitteln jedoch noch weitere Additive, bevorzugt Siloxan-haltige Additive verwendet.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nun polymere Halbleiter (ein oder mehrere), z. B. ausgewählt aus den oben beschriebenen Klassen, in Lösemitteln, z. B. ausgewählt aus den oben beschriebenen Beispielen gelöst.

Dazu wird zunächst die für die gewünschte Konzentration notwendige Menge an Polymer, gegebenenfalls auch etwas mehr, in die benötigten Menge Lösemittel eingegeben.

Die zu präparierenden Lösungen sollen zwischen 0.01 und 20 Gew%, bevorzugt zwischen 0.1 und 15 Gew%, besonders bevorzugt zwischen 0.25 und 10 Gew%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0.25 und 5 Gew% des polymeren Halbleiters enthalten. Dabei ist es auch erfindungsgemäß eine Mischung / Blend aus mehr als einem polymeren Halbleiter einzusetzen.

Die Lösung an sich wird in einem für das gewünschte Volumen passenden Behältnis bereit.

So können kleine Mengen (bis ca. 500 mL) beispielsweise problemlos in geeigneten Glas- oder Kunststoffflaschen angesetzt werden.

Mittelgroße Mengen (bis ca. 20 l) können beispielsweise in Standard-Labor-(Quarz)-Glasgeräten angesetzt werden.

Größere Mengen (20 bis >1000 l) müssen wegen des Gefahrenpotentials organischer Lösemittel in dafür geeigneten Anlagen und geeigneten Räumen angesetzt werden. Dies können beispielsweise normale Kessel für chemische Synthesen sein. Wegen der hohen Reinheitsforderungen müssen diese Kessel jedoch besonders gereinigt und spezielle innere Oberflächen aufweisen. Besonders zur Erzeugung dünner Filme soll im allgemeinen eine Kontamination mit Metallpartikeln und ionischen Verunreinigungen vermieden werden. Daher sind prinzipiell möglichst glatte und abriebfeste Behältnisoberflächen bevorzugt. Es kann auch vorteilhaft sein, wenn keine metallischen Oberflächen in Kontakt mit den Lösungen kommen.

Wie oben angegeben ist es häufig vorteilhaft, die Verfahren unter inerter Atmosphäre durchzuführen. Insbesondere bei größeren Mengen bietet dies in aller Regel auch den notwendigen Explosionsschutz, da sehr viele organische Lösemittel mit Luft explosionsfähige Gasgemische bilden und somit bei atmosphärischem Arbeiten Gefährdungen schwer auszuschließen sind.

Erfindungsgemäß wird nun eine STARTLÖSUNG durch Rühren bzw. Durchmischen und Temperieren bereitet.

Das Rühren bzw. Durchmischen kann nun durch sehr viele verschiedene Methoden durchgeführt werden:

Es können beispielsweise Standardrührelemente (z. B. Magnetrührer, KPG-Rührer, technische Rührwerke) oder auch Umpump-Mischer (Durchmischung durch häufiges Pumpen durch gewinkeltes Röhrensystem) Verwendung finden. Bei entsprechender apparativer Ausstattung kann die Durchmischung aber beispielsweise auch durch Schütteln erreicht werden. Dabei ist aber – ebenso wie bei der Behältniswahl – darauf zu achten, daß durch die Durchmischung möglichst keine Kontamination der Lösung erhalten wird. Weitere potentiell mögliche Durchmischungsmethoden sind beispielsweise in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> Edition, WILEY-VCH, 2001 zu finden.

Das Temperieren kann nun in einem weiten Temperaturbereich geschehen. Üblicherweise liegt dieser Temperaturbereich im Bereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und dem Siedepunkt des Lösemittels (bzw. Gemisches). Es kann sich auch

als vorteilhaft erweisen bei erhöhtem/erniedrigtem Druck zu arbeiten, und somit den verwendbaren Temperaturbereich auszudehnen.

Praktisch hat sich allerdings ein Arbeitsbereich von 20 bis 100°C, bevorzugt 40 bis 80°C als sinnvoll erwiesen.

Der geeignete Zeitraum hängt nun von verschiedenartigen Faktoren, wie z. B. die angestrebte Konzentration, die Form des Polymer-Feststoffs, das Molekulargewicht des Polymers, das Lösemittel, die tatsächlich gewählte Temperatur, die Rührer- bzw. Mischerart und -leistung, das Verhältnis von Behältnisgröße zu Mischerleistung und noch weiteren Gegebenheiten, ab.

Meist wird sich aber der Zeitraum im Bereich von 0.5 bis 100 Stunden, bevorzugt von 2 bis 40 Stunden, besonders bevorzugt von 2 bis 25 Stunden bewegen.

Die so erhaltene STARTLÖSUNG wird nun einer mechanischen Nachbehandlung unterworfen. Diese – unten noch genauer beschriebene Behandlung – hat unter anderem folgende Gründe:

- STARTLÖSUNGEN polymerer Halbleiter weisen häufig nicht unerhebliche Mengen von Aggregaten auf. Diese verändern zum einen im Film die Eigenschaften der Halbleiter (z. B. Leitfähigkeit, Farbe), zum anderen erschweren sie – wie oben beschrieben – die Filtration der entsprechenden STARTLÖSUNGEN, da sie sehr leicht die Poren und/oder Kanäle der verwendeten Filter verstopfen. Durch die mechanische Nachbehandlung können diese Aggregate vollständig aufgelöst werden, oder doch zumindest deren Anteil deutlich verringert werden (vgl. auch Beispiel 2).
- Ein wesentlicher Aspekt ist, daß durch gezielten Einsatz dieser mechanischen Verfahren, daß Molekulargewicht der Polymere erniedrigt werden kann, ohne daß dies wesentlichen Einfluß auf die Performance des Materials in der Anwendung hat. Dies kann sehr vorteilhaft verwendet werden, um die oben geschilderten Chargen-Schwankungen durch die Synthese auszugleichen. Damit ist es eben auch möglich ein sehr reproduzierbares Konzentrations-Viskositäts-Verhältnis zu erreichen (vgl. auch Beispiel 1).
- Darüber hinaus kann man die Verfahren zur mechanischen Nachbehandlung tatsächlich zum gezielten, stärkeren Molekulargewichtsabbau einsetzen, wenn etwa bestimmte Anwendungen bzw. z. B. auch Beschichtungsverfahren

Obergrenzen für Molekulargewichte setzen. Derartige Obergrenzen sind beispielsweise für Druckverfahren, wie Tintenstrahldrucken, bereits beschrieben (vgl. US-A-2001/0003602). Für weitere Details sei hier u. a. auch auf Beispiel 3 verwiesen.

Die mechanische Behandlung kann nun unter anderem wie im folgenden beschrieben durchgeführt werden. Hier ist darauf zu verweisen, daß nicht alle Methoden für jede Ansatzgröße gleich geeignet sind. So ist beispielsweise der Einsatz von Standard-Ultraschallbädern für Lösungen im 1000 L Bereich unwirtschaftlich, wohingegen der Einsatz von entsprechenden Durchfluß-Vorrichtungen für kleine Mengen (z. B. < 5-20 l) wegen der hohen Tot-Volumina technisch unpraktikabel sein kann. Trotzdem können durch entsprechende Anpassung verschiedene Verfahren zu einem analogen Ergebnis führen.

1. Eine einfache Möglichkeit stellt das Verwenden von handelsüblichen Ultraschallbädern dar. Diese sind in verschiedenen Größen und verschiedenen Leistungsstufen erhältlich. Wichtige Parameter sind hier Volumina, Ultraschall-Leistung und -Frequenz. Die Durchführung besteht darin, daß die STARTLÖSUNG in einem geeigneten Behältnis (z. B. Glasgefäß, Kunststoffflasche) in das Ultraschallbad gegeben wird und für eine bestimmte Zeit (diese hängt im wesentlichen vom Aggregationsgrad bzw. der beabsichtigten Molekulargewichtserniedrigung ab) beschallt wird. Hierbei kann es sich auch als vorteilhaft erweisen, die Temperatur während der Beschallung konstant bzw. unter einer gewissen Höchsttemperatur zu halten. Ebenso kann es sinnvoll sein, auch während der Beschallung für eine gute Durchmischung zu sorgen, um somit den Eintrag der Ultraschall-Leistung homogen auf den Behältnisinhalt wirken zu lassen. Erhältliche Ultraschallgeräte, die sich für einen derartigen Einsatz eignen sind beispielsweise BANDELIN USR 170D (17 l, 2 x 450 W), BANDELIN RM 75UH (87 l, 2 x 2000 W), BANDELIN RM 210UH (243 l, 2 x 4000 W), BANDELIN RK 514BH (19 l, 2 x 450 W), BANDELIN RK 1050CH (90 l, 2 x 1200 W), BRANSON 8510 DTH (20 l, 320 W), ELMA TS 820H (18 l, 2 x 600 W) und weitere Fabrikate der o. g. oder auch weiterer Hersteller.
2. Analog können auch ein oder mehrere Ultraschallhörner verwendet werden, um die mechanische Behandlung durchzuführen. Diese werden dann in diesem Fall i. d. R. direkt in die STARTLÖSUNG eingeführt. Hier gelten analoge Aussagen

wie unter 1: Temperaturkontrolle und Durchmischung können Vorteile aufweisen. Die Zeit wird wiederum hauptsächlich von der zu erreichenden LÖSUNGS-Konsistenz bestimmt. Erhältliche, geeignete Ultraschallhörner sind beispielsweise BANDELIN SONOPLUS 2600 (600 W, 20 kHz) und BRANSON SONIFIER 450 DIGI (1/2") (400 W, 20 kHz) und weitere Fabrikate der o. g. oder auch weiterer Hersteller. Ein kaum zu vermeidender Nachteil bei der Verwendung dieser Hörner könnte der erzeugte Abrieb (Titanpartikel) der Spitzen dieser Hörner sein. Allerdings kann dieser Abrieb durch die Filtration nachfolgend wieder vollständig beseitigt werden.

3. Eine weitere Möglichkeit für die Verwendung von Ultraschall sind verschiedene Durchflußvorrichtungen. So gibt es einfache Durchflußzellen, durch die die Lösungen gepumpt werden können, und in denen beispielsweise Ultraschallhörner eingesetzt werden. Geeignete Durchflußzellen sind beispielsweise bei BRANSON erhältlich. Weiterhin gibt es auch Durchflußröhren, die im Sinne eines röhrenförmigen Ultraschallbades funktionieren; ein Beispiel dafür ist das PENTAGONAL-System der Firma BRANSON: PENTAGONAL Rohrschallgeber LP 6.80-35 + HF-Generator B-8540 LP-35 (40 kHz, 3 kW). Die Verwendung derartiger Vorrichtungen ist zum einen vorteilhaft bei der Skalierung eines entsprechenden Prozesses, zum anderen kann hier – z. B. durch die Wahl der Durchflußgeschwindigkeit – die mechanische Einwirkung teilweise noch besser reguliert werden, als bei der Verwendung einfacher Ultraschallbäder bzw. Ultraschallhörner. Ansonsten gelten die unter 1. und 2. gemachten Bemerkungen.
4. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von hochscherenden Dispergierrührern, Dispergierern oder Schnellaufrührern. Diese gibt es in verschiedenen Ausführungen und auch Leistungsgrößen. Bevorzugt können diese vor allem auch für große Volumina verwendet werden (>500 l), da diese Rührer gerade auch im großtechnischen Maßstab verfügbar sind. Analog zur mechanischen Behandlung mit Ultraschall kann auch hier die Temperaturkontrolle während des eigentlichen Dispergierprozesses von Vorteil sein. Einsetzbare, geeignete Rührwerke sind beispielsweise HEIDOLPH DIAX 900 (bis 7,5 l, bis 5000 mPa\*s, 495 W, 8000-26000 min<sup>-1</sup>), KINEMATIC POLYTRON-Reihe (bis 30 l, bis 1600 W, bis 30000 min<sup>-1</sup>), IKA ULTRATURRAX-

Reihe (bis 50 l, bis 1100 W, bis 25000 min<sup>-1</sup>), MICCRA D-Reihe (bis 50 l, bis 1300 W, bis 39000 min<sup>-1</sup>), verschiedene Modelle der Firma YSTRAL, EKATO-Rührwerk (bis 1000 l, 5.5 kW, 95-950 min<sup>-1</sup>) und weitere Fabrikate der o. g. oder auch weiterer Hersteller.

5. Noch eine weitere Möglichkeit, die mechanische Behandlung durchzuführen, ist die Verwendung von sogenannten Desintegratoren. Diese arbeiten üblicherweise nach folgendem Prinzip: die STARTLÖSUNG wird mit Hilfe einer Pumpe durch eine Mikrokammer mit hohem Druck (hoher Geschwindigkeit) gepreßt. Durch die spezielle Geometrie in dieser Kammer werden enorme Scherkräfte auf die Lösung ausgeübt. Hierdurch werden Ultraschall-ähnliche Effekte (Zerlegung von Aggregaten, Verringerung des Molekulargewichts) erreicht. Das ganze Verfahren kann nun sowohl im Kreislauf (eventuell mit kontinuierlicher Nachgabe und Entnahme) oder auch nur als Schritt in einem längeren Prozeß verwendet werden. Wie auch bei den verschiedenen Ultraschallmethoden und beim Dispergieren kann sich hier die Temperaturkontrolle und potentiell weiteres Durchmischen als vorteilhaft erweisen. Diese Methode ist gerade auch für eine Skalierung sehr gut geeignet. Geeignete Geräte gibt es beispielsweise bei MicroFluidics (z. B. MICRO FLUIDIZER PROZESSOR M-110 EH, ausgestattet mit 100 µm bzw. 200 µm Kammer; die Kammer ist z. B. aus Keramik oder auch aus Diamant erhältlich).

Für alle diese hier beschriebenen mechanischen Behandlungsverfahren, und auch für weitere analog wirkende, die hier nicht explizit aufgeführt wurden, gilt nun in der praktischen Durchführung folgendes:

- Um zu einem gewünschten Konzentrations-Viskositäts-Verhältnis zu kommen, wird man zunächst eine geeignete STARTLÖSUNG bereiten und diese auf die genannten Parameter (Konzentration, Viskosität) untersuchen (s. a. Beispiele). Die Werte für diese Parameter sollten für die STARTLÖSUNG bevorzugt über den schließlich gewünschten liegen, da ein Eindicken der Lösungen technisch wenig praktikabel und im Hinblick auf Partikelkontamination schlecht ist, andererseits beim Vorliegen der richtigen Konzentration zusammen mit einer zu niedrigen Viskosität keine Möglichkeit besteht – mit Ausnahme der Zugabe von sogenannten Verdickern – die Viskosität zu erhöhen. Die Zugabe dieser

Verdicker müßte aber für jede Anwendung zunächst auf die Verträglichkeit geprüft werden, was technisch eigentlich nicht gewünscht ist.

- Auf diese STARTLÖSUNG wird man dann das gewählte mechanische Nachbehandlungsverfahren wirken lassen und dabei – entweder ONLINE, oder durch fortlaufende Probennahme – die Veränderung des Konzentrations-Viskositäts-Verhältnis verfolgen. Ist man dann beim gewünschten Wert (oder zumindest in der Nähe dessen) angelangt, beendet man die mechanische Behandlung. Alternativ ist es beispielsweise auch möglich das Molekulargewicht via GPC oder auch die Partikelgröße via Lichtstreuungsmethoden zu verfolgen.
- Führt man für ein bestimmtes Polymer o. g. Verfahren mehrfach durch, kann man i. d. R. auf das dauernde Kontrollieren verzichten, da die bei der ersten Durchführung gefundene Behandlungszeit meist sehr gut reproduzierbar ist (vgl. auch Beispiel 4).

Die nun auf diese Weise erhaltene LÖSUNG wird nun filtriert. Für diese Filtration sind nun verschiedenartige technische Rahmenbedingungen zu beachten:

- Die Filtration sollte wirtschaftlich sein, d. h. die Filtraten (z. B. mL bzw. L LÖSUNG/min und Filtergröße) sollten in einem Bereich liegen, der sinnvoll ist. Dies ist jetzt nicht wirklich konkret durch Zahlen zu begrenzen, aber durch folgendes für den Fachmann sicherlich verständlich zu machen: Will man beispielsweise 50 L LÖSUNG filtrieren, sollten die Filterelemente so wählbar sein, daß die Verlustvolumina (d. h. z. B. Totvolumen des Filterelements, Lösung zum Spülen des Filters, etc.) max. 5 L, bevorzugt weniger als 2 L beträgt (d. h. max. 10%, bevorzugt weniger als 4%). Des weiteren sollte die Filtration innerhalb eines akzeptablen Zeitintervalls (beispielsweise innerhalb eines Arbeitstages) durchgeführt werden können.
- Die verwendeten Filterelemente sollten kommerziell verfügbar sein.
- Die verwendeten Filterelemente und die zugehörigen Halterungen sollten möglichst wenig, bevorzugt gar nicht, mit den LÖSUNGEN reagieren. Diese Forderung klingt zwar eventuell trivial, stellt aber in der Praxis ein nicht-triviales Problem dar. So sind sehr viele Filterelemente aus polymeren Materialien aufgebaut, enthalten Kleber und Dichtungsringe und vieles mehr. Das ganze Filterelement muß aber praktisch vollständig stabil gegenüber der eingesetzten



LÖSUNG sein. Dies ist meist nur für Elemente, die vollständig aus vollfluorierten Polymeren (z. B. PTFE) oder ausschließlich anorganische Materialien bestehen der Fall. Allerdings ist es auch häufig möglich, nicht vollständig stabile Elemente durch eine entsprechende Vorbehandlung verwendbar zu machen (vgl. auch Beispiel 5).

- Die Filtrierate (d. h. die Größe der Partikel, die auf jeden Fall [z. B. mit einer Wahrscheinlichkeit von >99.9%] herausgefiltert werden) muß für die Anwendung sinnvoll sein, andererseits die oben genannten Punkte (z. B. Wirtschaftlichkeit) immer noch ermöglichen.
- Es kann durchaus sinnvoll sein, die LÖSUNG mehrfach über das selbe Filterelement im Kreis zu fahren, bis beispielsweise eine verwendete Partikelzählmethode oder eine andere Methode zur Qualitätskontrolle die Güte der filtrierten LÖSUNG belegt.

Die Filtration an sich kann nun prinzipiell in verschiedenartigen Anordnungen durchgeführt werden. Da aber gewisse Rahmenbedingungen (z. B. bevorzugtes Behandeln der LÖSUNG unter inerter Atmosphäre, Vermeiden von Staubkontamination für die filtrierte LÖSUNG) eingehalten werden sollten, ist folgendes sinnvoll:

- Es empfiehlt sich, die komplette Einheit (bestehend aus Behälter für LÖSUNG, Pumpensystem, Filterelement, Behälter zum Auffangen der filtrierten LÖSUNG inklusive Druckausgleich, eventuell Rohrleitungen und Umpumpsysteme) als geschlossenes System zu verwenden, um eine effiziente Inertisierung zu ermöglichen.
- Weiterhin ist es empfehlenswert, zumindest das Behälter für die filtrierte LÖSUNG (und eventuelle Abmisch- bzw. Abfüllvorrichtungen) in einer staubfreien Umgebung (z. B. Reinraum) zu errichten.
- Bei der Auswahl der Geräte (z. B. Pumpen, Rohrleitungen, etc.) ist – zumindest bei den Teilen die mit LÖSUNG in Kontakt geraten – auf deren Inertheit gegenüber den verwendeten Lösemitteln bzw. den LÖSUNGEN zu achten.

Eine prinzipielle Vorrichtung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Lösungen kann nun wie folgt aussehen:

Das Behältnis, welches die LÖSUNG enthält, ist über ein Rohrleitungssystem an eine chemische inerte Pumpe gekoppelt. Diese ist nun wiederum mit einem (austauschbaren) Filterelemente verbunden, welches schließlich über ein weiteres Rohrleitungssystem in ein Auffangbehältnis mündet. Im Auffangbehältnis ist nun entweder eine Probennahme möglich oder es sind Sonden vorhanden, mit denen die Parameter Viskosität und Konzentration direkt vor Ort bestimmt werden können. Das Auffanggefäß ist darüber hinaus potentiell noch mit einer Abmischeinheit und einer Abfülleinheit verbunden. Hier können jeweils noch eigene Filtersysteme zwischengeschaltet sein.

Der ganze Filtriervorgang wird bei einem geringen Vordruck, bevorzugt im Bereich von 10 mbar bis 3 bar durchgeführt.

Es ist nun vorteilhaft, wenn die ganze Apparatur unter inerter Atmosphäre betrieben werden kann.

Ein weiterer technischer Vorteil ist es, wenn die Einzelbereiche der Apparatur unabhängig voneinander gereinigt werden können (z. B. durch mehrfaches Umpumpen von reinen Lösemitteln).

Für die eigentliche Filtration eignen sich nun – unter Beachtung der o. g. Kriterien – eine Anzahl von Filterelementen:

So können beispielsweise Tiefenfilter, Membranfilter aber auch Kombi-Filter eingesetzt werden; verschiedene Filtertypen (die auch gut skalierbar sind) bieten beispielsweise die Firmen PALL, MILLIPORE, SCHLEICHER & SCHÜLL, SARTORIUS, ULTRAFILTER und weitere Spezialfirmen an.

Verwendbare Filterelemente können z. B. aus Poly-Propylen (PP), Cellulose, PTFE, PTFE-PFA und ähnlichen Kunststoffen bestehen.

Ein Beispiel für eine verwendbare Tiefenfilter-Serie stellt PALL PROFILE II dar. Dieser Filtertyp ist in Längen von 1" bis 40" (Durchmesser z. B. 7 cm), in Filterraten von  $>5\ \mu\text{m}$  bis zu  $<0.3\ \mu\text{m}$  und mit verschiedenen Dicht- und Verschlusssystemen erhältlich. Das Filtermaterial ist PP, welches nach kurzem Vorspülen praktisch inert gegen Standard-Lösemittel ist.

Ein Beispiel für einen verwendbaren Membranfilter stellt MILLIPORE FLUOROGARD AT bzw. ATX dar. Dieser Filtertyp ist in Größen von 4" bis 30", in Filterraten von  $1\ \mu\text{m}$  bis  $0.05\ \mu\text{m}$  und mit verschiedenen Dicht- und

Verschlußsystemen erhältlich. Das Filtermaterial ist PTFE und PFA und weist eine sehr gute Stabilität gegenüber gebräuchlichen Lösemitteln auf.

Wie oben schon beschrieben, wird die eigentliche Filtration bevorzugt in einer dafür geeigneten Anlage betrieben. Das eigentliche Filterelement kann dabei wiederum in verschiedenartigen Weisen durch die Lösung angeströmt werden. So ist das sogenannte Cross-Flow-Verfahren möglich, d. h. die Lösungsbewegung findet praktisch parallel zur Filterebene statt. Es ist aber auch eine sogenannte Dead-End-Filtration möglich, d. h. hier ist die Lösungsbewegung nahezu senkrecht zur Filterebene gerichtet. Darüber hinaus sind aber noch weitere andere Filtrationsverfahren für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren möglich.

Nachdem nun die Filtration auf die so beschriebene oder ähnliche Art durchgeführt ist, ist das eigentliche erfindungsgemäße Verfahren beendet.

Wie eingangs beschrieben, wird man aber in aller Regel vor Verwendung der hergestellten Lösung, nochmals die Konzentration und Viskosität bestimmen, da sich diese während der Filtration, z. B. durch Zurückhalten einzelner Polymerteilchen oder aber auch durch Verdunsten von wenig Lösemittel, leicht verändern können. Wie beschrieben, kann dann die endgültige Konzentration und Viskosität durch Zugabe von wenig filtriertem Lösemittel eingestellt werden.

Die so erhaltene filtrierte Lösung von polymeren Halbleitern kann nun entweder direkt verwendet werden, oder aber auch – s. o. – abgefüllt, gelagert, verschickt und erst später an anderer Stelle verwendet werden.

Da sich die erfindungsgemäß erzeugten Lösungen polymerer Halbleiter vom Stand der Technik vor allem durch ihre Qualität, Reproduzierbarkeit, Verlässlichkeit und Lagerstabilität auszeichnen, sind diese demzufolge ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Gegenstand sind also Lösungen polymerer Halbleiter dadurch gekennzeichnet, daß diese durch das oben beschriebene Verfahren erhalten werden.

Trotz der Filtration, die im erfindungsgemäßen Verfahren stattfindet, ist es bevorzugt, die erfindungsgemäß erzeugten Lösungen direkt vor dem Einsatz nochmals durch einen Filter laufen zu lassen. Dieser Filter kann eine (deutlich) größere Porenweite aufweisen. Er dient als sogenannter "Point-of-use" Filter, welcher Staub, der sich nach der Filtration "eingeschlichen" hat, beseitigt. Deshalb ist es ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung, die erfindungsgemäßen Lösungen direkt am Ort der Benutzung nochmals zu filtrieren.

Wie oben beschrieben, können die erfindungsgemäßen Lösungen nun verwendet werden, Beschichtungen mit polymeren Halbleitern zu erzeugen. Diese weisen – v. a. gegenüber dem Stand der Technik – den Vorteil der besseren Reproduzierbarkeit auf, was für eine industrielle Verwendung von entscheidender Bedeutung ist. Auch ist in der Regel die Zuverlässigkeit höher, da das Verfahren zu sehr partikelarmen Lösungen führt.

Daher ist ein weiterer Erfindungsgegenstand die Verwendung der erfindungsgemäßen Lösungen, um Schichten polymerer Halbleiter zu erzeugen.

Diese Schichten können nun – mit Hilfe der erfindungsgemäßen Lösungen – entweder vollflächig oder auch strukturiert hergestellt werden. Dabei können verschiedenartige technische Beschichtungsverfahren verwendet werden. Für die vollflächige Beschichtung eignen sich z. B. Verfahren wie Rackeln, Spin-Coaten, Meniskus-Coating oder auch verschiedenartige Druckverfahren. Für das aufgelöste, strukturierte Beschichten eignen sich vor allem verschiedene Druckverfahren, wie z. B. Transfer-Druckverfahren, Ink-Jet-Druckverfahren, Off-Set-Druckverfahren, Siebdruckverfahren, um nur einige gängige Beispiele zu nennen.

Deshalb ist ein weiterer Erfindungsgegenstand die Verwendung der erfindungsgemäßen Lösungen zur Erzeugung von Beschichtungen unter Verwendung von Beschichtungsverfahren wie Rackeln, Spin-Coaten, Transfer-Druck, Ink-Jet-Druck, Off-Set-Druck oder Siebdruck.

Wie ebenfalls oben beschrieben, können diese Schichten in verschiedenartigen Anwendungen zum Einsatz gebracht werden.

Aufzuführen sind hier beispielsweise folgende elektronischen Bauteile: polymere organische Leuchtdioden (PLEDs), organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische Dünnschichttransistoren (OTFTs), organische Solarzellen (O-SCs) oder organische Laserdioden (O-Laser).

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist daher, die erfindungsgemäßen Lösungen zur Erzeugung erfindungsgemäßer Schichten für die Verwendung in polymeren organischen Leuchtdioden (PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen Solarzellen (O-SCs) oder organische Laserdioden (O-Laser) zu benutzen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Lösungen bereiten und diese anwenden, um daraus Schichten zu erzeugen.

## **Beispiel 1**

### **Reproduzierbarkeit von Polymeransätzen:**

#### **1.1 Polymer-Feststoff-Batche:**

Es wurden in einer technischen Apparatur (360 L emailierter VA-Kessel, Rührwerk, Rückflußkühler, verschiedene Dosiereinrichtungen, Temperatur-, Stickstoffkontrolle) 7 Ansätze zur Erzeugung eines gelb-emittierenden PPV-Derivates durchgeführt (Struktur analog zu Polymer P6 in EP-A-1029019). Nach entsprechender Aufarbeitung und Reinigung wurden die REIN-Polymere erhalten, die nun zur Lösungspräparation zur Verfügung standen. Diese Polymere hatten die in der folgenden Tabelle aufgeführten Eigenschaften:

Batch	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
Viskosität <sup>1)</sup> @ 40 s <sup>-1</sup> [mPa*s]	~25	~22	~18	~26	~21	25.3	10.5
GPC2): Mw/1000	1495	1440	1355	1615	1550	1510	1250
Mn/1000	405	420	400	380	420	420	300
EL3) (max. Eff.; U @ 100 Cd/m <sup>2</sup> )	12.3 Cd/A 3.2 V	11.8 Cd/A 3.2 V	11.9 Cd/A 3.6 V	12.4 Cd/A 3.2 V	11.5 Cd/A 3.7 V	11.1 Cd/A 3.7 V	11.8 Cd/A 3.7 V
EL-Standard	10.1 Cd/A 3.7 V	10.2 Cd/A 3.9 V	10.4 Cd/A 3.5 V	10.8 Cd/A 4.0 V	9.9 Cd/A 3.6 V	9.9 Cd/A 3.6 V	10.7 Cd/A 3.7 V

Tabelle 1. Daten zu den Polymerbatchen P-1 bis P-7.

Bemerkungen: <sup>1)</sup>Endgereinigtes Polymer; 5 g/L in Toluol; <sup>2)</sup> GPC Messungen: THF; 1 mL/min, Plgel 10µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm<sup>2</sup>, 35°C, RI Detektion wurde gegen Polystyrol geeicht; <sup>3)</sup>Standard-Device Präparation: wie z. B. in DE 10114477.6 (Beispiele, Teil C) beschrieben; der angegebene Standard ist ein bei jeder Präparation mitlaufender Paralleltest um die Güte der Device-Fertigung zu dokumentieren.

## 1.2 Polymer-Lösungs-Ansätze:

Mit den o. g. Batches wurden nun Polymerlösungen präpariert. Ziel war es, Lösungen, die für Spin-Coaten geeignet waren, herzustellen. Als Spezifikation wurde dabei folgendes vorgegeben:

Lösemittel: Toluol (MERCK p. a., #108325)

Konzentration (w/v): 4.25 ± 0.25 g/L

Viskosität (@ 40 s<sup>-1</sup>) 10.0 ± 1.2 mPa\*s

Viskosität (@ 500 s<sup>-1</sup>) 9.0 ± 1.0 mPa\*s

Die Lösungen wurden nun wie folgt präpariert:

In einem 6 L Glaskolben (mit Rückflußkühler, Stickstoffüberlagerung, KPG-Rührer mit Magnetkupplung, Innenthermometer) wurden 5 L Toluol eingefüllt, für 30 Min mit Stickstoff gespült; anschließend wurden 25 g (5 g/L) des jeweiligen Polymers eingefüllt und die Mischung bei ca. 65°C Innentemperatur für 24 h gerührt. Die so hergestellte STARTLÖSUNG wurde für eine gewisse Zeit (s. Tabelle) in einem BANDELIN RK 514BH Ultraschallbad bei ca. 10°C Innentemperatur mechanisch behandelt, anschließend in einem Reinraum (RR-Klasse 100) über einen PALL PROFILE II Filter (0.3 µm, 1", Flußrate ca. 15 mL/min) filtriert, und anschließend noch mit einer geringen Menge Toluol (vorfiltriert) abgemischt. Die so erhaltenen Lösungen wurden abgefüllt und anschließend für Beschichtung via Spin-Coaten

verwendet. Es konnten damit hoch-effiziente Polymer-LEDs gebaut werden. Die Effizienzen und Spannungen entsprachen im Rahmen der Meßgenauigkeit den Werten, wie diese in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Genauere Daten zu den Lösungen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Lösung von	P-1 <sup>3)</sup>	P-2 <sup>4)</sup>	P-3	P-4 <sup>3)</sup>	P-5 <sup>3)</sup>	P-6	P-7
Ultraschallzeit [min]	102	31	20	82	67	35	10
Konzentration <sup>1)</sup> [g/L]	4.49	4.42	4.45	4.24	4.33	4.46	4.63
Viskosität <sup>1)</sup> @ 40 s <sup>-1</sup> [mPa*s]	9.82	9.97	10.1	10.49	10.38	10.40	9.21
Viskosität <sup>1)</sup> @ 500 s <sup>-1</sup> [mPa*s]	8.95	8.85	9.15	9.55	8.83	9.38	8.56
GPC <sup>2)</sup> : M <sub>w</sub> /1000	1210	1230	1240	1250	1240	1230	1180
M <sub>n</sub> /1000	380	390	400	380	390	400	300

**Tabelle 2.** Lösungen der Polymere P-1 bis P-7.

Bemerkungen: <sup>1)</sup> Abgefüllte Polymerlösung; <sup>2)</sup> GPC Messungen: ebenfalls nach Abfüllen; Verfahren wie unter Tabelle 1 angegeben; <sup>3)</sup> Werte stellen Mittelwert aus jeweils 9 Lösungspräparationen dar; <sup>4)</sup> Werte stellen Mittelwert aus 4 Lösungspräparationen dar.

Aus dem Vergleich der Angaben in Tabelle 1 und Tabelle 2 sind folgende Schlüsse zu ziehen:

- Durch Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, für doch relativ unterschiedliche Polymer-Batche (vgl. z. B. P-3 mit P-4) einheitliche Lösungen mit praktisch konstanter Qualität zu erzeugen (man beachte: die Genauigkeit z. B. der Konzentrationsbestimmung liegt im Bereich von  $\pm 0.1$  g/L, die Reproduzierbarkeit von Viskositätsdaten ist ebenfalls maximal im Bereich von  $\pm 0.3$  mPa\*s zu sehen).
- Die Vereinheitlichung geschieht dadurch, daß vor allem der M<sub>w</sub>-Wert erniedrigt wird. Dies ist anfänglich vermutlich hauptsächlich auf Zerstörung von Aggregaten zurückzuführen (vgl. auch Beispiel 2).
- Ohne Einsatz eines mechanischen Behandlungsverfahrens wäre die Varianz der Viskosität (s. a. Daten in Tabelle 1) deutlich größer.
- Lediglich für den stark abweichenden Ansatz P-7 war es nicht möglich die enge Spezifikation zu erfüllen (zu hohe Konzentration); aber auch mit diesem Ansatz konnte noch sehr nahe an den gewünschten Bereich herangekommen werden.

## **Beispiel 2**

### **Aggregate in Lösungen Polymerer Halbleiter:**

Wie in der Beschreibung aufgeführt, enthalten unbehandelte Lösungen polymerer Halbleiter häufig einen hohen Anteil an Aggregaten. Dieser Anteil wird durch die mechanische Behandlung (wie z. B. in der Beschreibung oder in Beispiel 1 aufgeführt) deutlich erniedrigt.

Die Aggregate können durch verschiedene Untersuchungen nachgewiesen werden. Im folgenden sollen zwei Beobachtungsmethoden verwendet werden.

#### **2.1 Filtrierbarkeit von Lösungen polymerer Halbleiter:**

Wie weiter oben schon beschrieben, können unbehandelte Lösungen polymerer Halbleiter zur Verstopfung von Filterelementen führen. In diesem Beispiel wurde eine Lösung von Polymer P-1 (vgl. auch Beispiel 1) verwendet, und die Filtrierbarkeit nach unterschiedlichen Behandlungszeiten beobachtet.

Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 wiedergegeben.

#### **2.2 Optische Untersuchung von Lösungen polymerer Halbleiter:**

Partikelgrößen in Lösungen können prinzipiell mit verschiedenen Streumethoden vermessen werden. Für die – in der Regel stark gefärbten - Lösungen polymerer Halbleiter hat sich die Methode des sogenannten "Non-Invasive-Back-Scattering" (NIBS) als verwendbar erwiesen. Ein entsprechendes Partikel-Zählgerät wird von der Firma ALV angeboten. Mit dieser Methode können zwar – nach unserer Erfahrung – keine absoluten Partikelgrößen ermittelt werden, tendenzielle Aussagen sind jedoch gut möglich.

Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3 wiedergegeben.

Für die unter 2.1 und 2.2 beschriebenen Untersuchungen wurde eine Lösung von Polymer P-1 (insgesamt 10 L; Bereitung analog zu den Angaben unter Beispiel 1) hergestellt. Es wurden dann die entsprechenden Untersuchungen ohne die Verwendung von Ultraschall, nach 50 Minuten Ultraschall und nach 100 Minuten Ultraschall durchgeführt. Als Filterelement wurde ebenfalls eine 1" Kartusche wie in Beispiel 1 beschrieben verwendet.



US-Zeit [min]	Filter verstopft nach <sup>1)</sup>	Filtrations- geschwindig-keit [mL/min]	NIBS <sup>2)</sup>		
			Fläche Polymere [%]	Fläche mittl. Peak [%]	Fläche Aggregate [%]
0	100 mL	3 → 0.2	2	6	92
50	~ 1000 mL	15 → 1	14	20	66
100	> 5 l	konstant: 15	35	20	45

**Tabelle 3. Beschallung von Polymer P-1.**

Bemerkungen: <sup>1)</sup>Verstopft wird ein Filter gewertet, wenn die Flußrate bei 50 mbar Überdruck deutlich unter 1 mL/min gefallen ist; > 5 L bedeutet, daß dieser Filter gar nicht verstopfte; <sup>2)</sup>Zu den NIBS Werten: Die Auswertung ergab immer 3 Peaks, wovon der kleinste dem gelösten Polymer, der größte den Aggregaten zugeordnet wurde; es ist zu beachten, daß die angegebenen Flächen nicht direkt mit den Anteilen korrelieren; bei der verwendeten Methode ist das Meßsignal proportional zu  $r^6$  des entsprechenden Partikels, d. h. die Methode überbetont Aggregate deutlich.

Aus den Ergebnissen ergibt sich folgendes:

- Die unbehandelte Lösungen war schlecht filtrierbar.
- Die Anzahl von Aggregaten wurde durch die mechanische Behandlung deutlich erniedrigt.

### Beispiel 3

#### Aktiver Molekulargewichtsabbau durch mechanische Behandlung:

Wie in der Beschreibung aufgeführt, kann es für manche Beschichtungsverfahren notwendig sein, Konzentrations-Viskositäts-Verhältnisse einzustellen, die nicht direkt durch Polymere, welche durch Standardverfahren hergestellt wurden, erfüllbar sind. Des weiteren können bestimmte Verwendungen (z. B. das Tintenstrahldrucken) aufgrund der rheologischen Erfordernisse gewisse Obergrenzen für Molekulargewichte vorschreiben bzw. nahelegen.

Für die Verwendung durch Tintenstrahl-Druckverfahren sollten nun Lösungen polymerer Halbleiter bereitete werden.

Diese Lösungen sollten folgende Eigenschaften aufweisen:

Lösemittel: Anisol/o-Xylol (1 : 1)  
 Konzentration (w/v):  $14 \pm 0.5$  g/L  
 Viskosität (@ 40 s<sup>-1</sup>)  $10.0 \pm 0.6$  mPa\*s bzw. 15 – 18 mPa\*s  
 Viskosität (@ 500 s<sup>-1</sup>)  $10.0 \pm 0.6$  mPa\*s bzw. 15 – 18 mPa\*s

Es sollte nun sowohl eine Lösung eines gelb emittierenden PPV-Derivates, als auch die eines blau emittierenden Poly-Spirofluoren-Derivates bereitete werden.

Es wurde das Polymer **P-7** (s. Bsp. 1) und das Polymer **P-8** (blau emittierendes Poly-Spiro-Derivat, Struktur analog zu Polymer P12 in DE 10114477.6) verwendet.

Die Lösungsbereitung erfolgte zunächst analog den Angaben in Beispiel 1. Es wurden jedoch deutlich längere Ultraschall-Zeiten verwendet.

Die Auswirkung der Beschallung wurde via Viskositätsmessung verfolgt. Am Ende wurde auch eine GPC-Bestimmung der Lösungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabellen zusammengefaßt:

Ultraschall-Zeit [h] <sup>1)</sup>	mPa*s @ 40 s <sup>-1</sup>	mPa*s @ 500 s <sup>-1</sup>
0	327	133
12	194	110
22	120	88
30	82	68
41	33	30
52	20	18.5
59	17	17
<b>GPC-Werte<sup>2)</sup></b>	<b>M<sub>w</sub>/1000</b>	<b>M<sub>n</sub>/1000</b>
0 h US	1180	300
59 h US	350	150

**Tabelle 4.** Beschallung von Polymer **P-7**.

Bemerkungen: <sup>1)</sup>Die mechanische Behandlung wurde für die ersten 30 h Stunden in einem Ultraschallbad (vgl. Bsp. 1) durchgeführt, die restliche Zeit wurde mit einem Ultraschall-Horn BRANSON SONIFIER 450 DIGI weiter behandelt; <sup>2)</sup>GPC Durchführung wie in Beispiel 1 beschrieben.

Ultraschall-Zeit [h] <sup>1)</sup>	mPa*s @ 40 s <sup>-1</sup>	mPa*s @ 500 s <sup>-1</sup>
0	115	57
8	15	15
14	11.8	11.8
17	11.0	11.0
22	9.9	9.9
<b>GPC-Werte<sup>2)</sup></b>	<b>M<sub>w</sub>/1000</b>	<b>M<sub>n</sub>/1000</b>
0 h US	1220	260
22 h US	560	260

**Tabelle 5.** Beschallung von Polymer **P-8**.

Bemerkungen: <sup>1)</sup>Die mechanische Behandlung wurde hier ausschließlich in einem Ultraschallbad (vgl. Bsp. 1) durchgeführt; <sup>2)</sup>GPC Durchführung wie in Beispiel 1 beschrieben.

Mit den so erzeugten Lösungen konnten via Tintenstrahldrucken strukturierte PLEDs erzeugt werden. Die Lösungen wurden dabei beispielsweise mit einem *Spectra Galaxy 256/80 oder 256/20* Druckkopf gedruckt.

Aus den Resultaten kann man folgendes erkennen:

- Durch das erfindungsgemäße Verfahren können auch Lösungen polymerer Halbleiter gewonnen werden, die ungewöhnliche Konzentrations-Viskositäts-Verhältnisse aufweisen.
- Durch die mechanische Behandlung ist ein kontrollierter Molekulargewichtsabbau möglich.
- Lösungen die relativ lange mechanisch behandelt werden, verhalten sich wie ideale NEWTON'sche Lösungen (d. h. die Viskosität ist konstant unabhängig von der verwendeten Scherung).

#### **Beispiel 4**

##### **Reproduzierbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens:**

Für technische Verfahren ist – wie in der Beschreibung mehrfach betont, häufig vor allem die Reproduzierbarkeit von entscheidender Bedeutung. Dies meint in diesem Zusammenhang zum einen die Herstellung einer möglichst konstanten Lösungsqualität, zum anderen auch die möglichst große Konstanz der Produktionsparameter.

Dies wird durch das folgende Experiment belegt:

Wie in Beispiel 1 (1.2, Tabelle 2) für mehrere Polymere angedeutet, sind die dort wiedergegebenen Daten die Mittelwerte aus mehreren Lösungspräparationen. Dies wird für das Polymer **P-4** im folgenden genauer wiedergegeben:

Es wurden hierzu insgesamt 9 Lösungen (analog den Angaben in Beispiel 1 präpariert). Die Lösungsmengen variierten dabei zwischen 5 und 15 L.

Die dabei erzielten Werte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Lösungs- nummer	Start- Konz. [g/L] <sup>1)</sup>	US-Zeit [h]	End- Konz. [g/L] <sup>1)</sup>	Viskosität <sup>2)</sup>		EL-Daten <sup>3)</sup>			
				@ 40s <sup>-1</sup> [mPas]	@ 500s <sup>-1</sup> [mPas]	max. Eff. [Cd/A]	U [V] @ 100 Cd/m <sup>2</sup>	Ref. Eff. Cd/A]	Ref. U [V]
P-4-01	4,96	0,75	4,32	9,78	9,52	11,8	3,2	10,5	3,4
P-4-02	4,98	1	4,26	10,80	9,34	10,4	3,2	9,7	3,5
P-4-03	5,04	1,6	4,26	10,50	8,97	10,6	3,4	9,7	3,7
P-4-04	4,96	1,5	4,19	10,20	9,45	11,8	3,2	10,1	3,7
P-4-05	5,01	1,5	4,23	10,60	9,82	10,9	3,2	10,7	3,4
P-4-06	4,97	1,5	4,21	10,20	9,71	11,3	3,4	9,7	3,9
P-4-07	4,98	1,5	4,25	10,60	10,00	11,1	3,4	9,8	3,9
P-4-08	5,03	1,5	4,26	10,60	9,93	12,3	3,2	9,8	3,9
P-4-09	5,09	1,5	4,21	11,14	9,23	10,78	3,2	9,67	3,65
Mittelwerte	5,00	1,37	4,24	10,49	9,55	11,22	3,27	9,96	3,67

**Tabelle 6.** Reproduzierbarkeit konstanter Lösungsqualität für Polymer P-4.

Bemerkungen: <sup>1)</sup>Startkonzentration gibt die tatsächliche Konzentration in der STARTLÖSUNG an, Endkonzentration diejenige der filtrierten und verdünnten Lösung; <sup>2)</sup>Viskositätsangaben für die filtrierte und verdünnte Lösung; <sup>3)</sup>EL-Messungen: analog zu den Angaben in Beispiel 1, Tabelle 1, jeweils für die einzelnen Lösungen bestimmt; Referenzprobe ebenfalls wie oben angegeben.

## Beispiel 5

### Stabilität verwendeter Filterelemente:

Wie in der Beschreibung erläutert, ist es wichtig, durch die verschiedenen Operationen keine Verunreinigungen in die Lösungen polymerer Halbleiter einzutragen. Für die Prozeßschritte "Lösen", "mechanisches Behandeln", "Verdünnen & Abfüllen & Lagern" ist dies durch die geeignete Medienwahl (z. B. electropolierter Edelstahl, Glas bzw. Quarzgefäße, oder auch emaillierte Gefäße, bzw. PTFE/PFA beschichtete Vorrichtungen) i. d. R. problemlos möglich. Für die Filtration sieht dies etwas anders aus, da es derzeit nicht beliebig viele Lösemittel stabile kommerzielle Filterelemente gibt. Neben einigen (sehr teuren Voll-PTFE/PFA-Elementen) muß deshalb häufig auf nicht vollständig stabile Elemente zurückgegriffen werden. Das dies unter geeigneten Bedingungen trotzdem möglich ist, wird durch dieses Beispiel belegt:

Der in den obigen Beispielen häufig verwendete Filtertyp PALL PROFILE II besteht vollständig aus Polypropylen (PP). Die Dichtungen sind aus FEP-ummanteltem VITON erhältlich. Somit sind die Dichtungen gut Lösemittel-stabil. PP ist hingegen nicht vollständig stabil.

Es wurde jedoch folgendes gefunden: Die Filterelemente geben bei Kontakt mit Lösemittel eine gewisse Menge Material ab. Dabei wird aber die Filterkonsistenz nicht verändert. Zudem ist die Materialabgabe stark zeitabhängig. Das abgegebene Material konnte eindeutig als PP mit relativ niedrigem Molekulargewicht identifiziert werden ( $^1\text{H}$  NMR, GPC, Vergleich mit Referenzproben).

Die Untersuchungen sind wie folgt durchgeführt worden:

Es wurden 5 Lösungen parallel angesetzt; dabei wurde Filtermaterial (jeweils 100 g) für eine gewisse Zeit (s. Tabelle) in Lösemittel (hier Toluol) bei Raumtemperatur (25°C) eingelegt. Nach der Zeit wurde das Lösemittel abgedampft, die Menge Extrakt bestimmt und vom Extrakt jeweils NMR und GPC durchgeführt. Des weiteren wurden einige der Filterproben noch via Elektronenmikroskop auf Veränderungen untersucht.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Zeit	Menge Extrakt [mg]	Identifizierung Extrakt	Filter nach Extraktion (EM) <sup>1)</sup>
10 min	80 mg	PP, $M_w \sim 5000$	keine Veränderung
30 min	180 mg	PP, $M_w \sim 5000$	keine Veränderung
1 h	220 mg	PP, $M_w \sim 5000$	keine Veränderung
24 h	245 mg	PP, $M_w \sim 5000$	keine Veränderung
72 h	250 mg	PP, $M_w \sim 5000$	keine Veränderung

**Tabelle 7.** Extraktionsversuche an PALL PROFILE II Filterelementen; hier Teile von 10", 0.5 µm Kartuschen.

Bemerkungen: <sup>1)</sup>Die Elektronen-mikroskopischen (EM) Aufnahmen wurden mit einer Vergleichsprobe aus einem unbehandelten Filter verglichen.

Aus diesem Experiment ergeben sich folgende Resultate:

- Nach bereits ca. 1 h ist praktisch alles lösliche Material aus dem Filter gespült.
- Die Filterkonsistenz ist auch nach langer Lösemiteleinwirkung gegeben.
- Um die Kontamination der Lösungen mit niedermolekularem PP zu vermeiden bzw. minimieren, empfiehlt es sich, die Filter vor Verwendung ca. 1 h mit reinem Lösemittel zu spülen (dies ist auch bei den Versuchen in den Beispielen 1 bis 4 gemacht worden).
- Mit dieser Methode können auch nicht vollständig stabile Filtertypen für die erfindungsgemäße Lösungsherstellung verwendet werden.

**Beispiel 6****Lagerstabilität erfindungsgemäß erzeugter Lösungen:**

Um zu überprüfen, ob die erfindungsgemäß erzeugten Lösungen für längere Zeit zu lagern sind, wurde folgendes Experiment gemacht:

Es wurde eine Lösung von Polymer **P-9** (Polymer analog zu den Polymeren **P-1** bis **P-7**; Herstellung der Lösung in Toluol analog zu den Angaben in Beispiel 1) in eine 1 L Flasche der Firma ATMI Packaging (NOW-NP-01-A-GC) abgefüllt. Diese Flasche wurde in einen aluminisierten PE-Beutel (ALDRICH # Z18340-7) gegeben, der Beutel mit Argon gefüllt und verschweißt. Die Flasche wurde bei Raumtemperatur in einem Lösemittelschrank gelagert. In gewissen Zeitabständen (s. Tabelle 8) wurde aus dieser Flasche in einem Reinraum eine kleine Probe entnommen, und diese Probe hinsichtlich Konzentration, Viskosität und Anwendungseigenschaften in einer PLED untersucht. Die Flasche wurde anschließend wieder versiegelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

laufende Nummer	Tag <sup>1)</sup>	Konz. [g/L]	Viskosität @ 40s <sup>-1</sup> [mPas]	EL-Daten <sup>2)</sup>			
				max. Eff. [Cd/A]	U [V] @ 100 Cd/m <sup>2</sup>	Ref. Eff. [Cd/A]	Ref. U [V]
#1	0	5,19	13,8	9,82	3,3	10,2	3,4
#2	30	5,12	13,5	10,77	3,3	10,5	3,6
#3	59	5,05	13,5	10,10	3,7	10,7	3,5
#4	86	5,25	14,4	10,43	3,2	10,4	3,6
#5	122	5,12	14,3	10,40	3,4	10,9	3,5
#6	147	5,17	15,0	10,10	3,4	11,2	3,4
#7	175	5,14	14,3	9,80	3,4	10,0	3,6
#8	215	5,12	14,5	10,20	3,4	10,5	3,9
#9	317	5,19	15,6	9,90	3,2	9,7	3,7
#10	390	5,25	13,9	10,01	3,1	11,2	3,2
Ø	-	5,16	14,3	10,15	3,3	10,5	3,5

**Tabelle 8.** Lagerstabilität einer toluolischen erfindungsgemäß erzeugten Lösung von Polymer **P-9**.

Bemerkungen: <sup>1)</sup>Zeit seit erster Abfüllung und Einsiegelung in Flasche. <sup>2)</sup>EL-Messungen: analog zu den Angaben in Beispiel 1, Tabelle 1, jeweils für die einzelnen Proben bestimmt; Referenzprobe ebenfalls wie oben angegeben.

Aus den aufgeführten Resultaten kann folgender Schluß gezogen werden:

- Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die erfindungsgemäße Lösung bezüglich Konzentration, Viskosität und der Anwendbarkeit für PLED-Präparation für mehr als ein Jahr unverändert lagerbar.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Lösungen enthaltend polymere organische Halbleiter umfassend die Schritte:
  - A) Lösen von mindestens einem polymeren organischen Halbleiter in einem geeigneten Lösemittel (STARTLÖSUNG)
  - B) Nachbehandlung der STARTLÖSUNG aus Schritt A) (LÖSUNG)
  - C) Filtration der LÖSUNG aus Schritt B) mittels Dead-end-Filtration und/oder Cross-Flow-Filtration und Isolierung der filtrierte Lösung enthaltend mindestens einen polymeren organischen Halbleiter (FILTRIERT LÖSUNG).
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eine Mischung mehrerer polymerer organischer Halbleiter (Polymerblend), gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren niedermolekularen Zusatzstoffen eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) ein Lösemittelgemisch eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere organische Halbleiter in dem Lösemittel (Schritt A) durch Einwirken von Scherkräften, beispielsweise durch Rühren bzw. Durchmischen, gegebenenfalls unter Temperierung, gelöst wird.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung aus Schritt A) noch dispersionsartige Bestandteile aufweist.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung der Lösung aus Schritt A) mittels einer oder mehrerer mechanischen Nachbehandlung(en) erfolgt.



7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die mechanische Nachbehandlung mittels Ultraschall, einem schnell rührenden, hochscherenden Dispergierrührer und/oder mit einem Desintegrator erfolgt.
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt B) erhaltene Lösung vor der Filtration in Schritt C) vorfiltriert wird.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erhaltene Lösung mittels weiterer Filtrationsverfahren filtriert wird.
10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrations-Viskositäts-Verhältnis der gemäß Schritt C) erhaltenen FILTRIERTER LÖSUNG durch Zugabe von Lösemittel oder Lösemittelgemisch eingestellt wird.
11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt A), Schritt B) und/oder Schritt C), vorzugsweise alle Schritte, unter inerter Atmosphäre durchgeführt werden.
12. Verfahren gemäß Anspruch 10 und/oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Filtration gemäß Schritt C) und die Zugabe des Lösemittels oder des Lösemittelgemisches in einer Reinraumumgebung, vorzugsweise der Klasse 100, insbesondere der Klasse 10, durchgeführt wird.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erhaltene Lösung in Reinraumgeeigneten Behältnissen abgefüllt wird.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die abgefüllte Lösung mit inerter Atmosphäre überlagert wird.

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung in Schritt B) das Molekulargewicht des polymeren organischen Halbleiters verringert.
16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Tiefenfilter und/oder Membranfilter eingesetzt wird.
17. Lösungen polymerer Halbleiter, hergestellt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16.
18. Verwendung der Lösungen gemäß Anspruch 17, um Schichten polymerer Halbleiter zu erzeugen.
19. Verwendung der Lösungen gemäß Anspruch 17 in Beschichtungsverfahren, vorzugsweise Rackel-, Spin-Coating-, Meniskus-Coating-, Transfer-Druck-, Ink-Jet-Druck-, Off-Set-Druck- oder Siebdruck-Verfahren.
20. Verwendung der Lösungen gemäß Anspruch 17, zur Erzeugung von Schichten polymerer Halbleiter in polymeren organischen Leuchtdioden (PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen Solarzellen (O-SCs) oder organischen Laserdioden (O-Laser).
21. Polymere organische Leuchtdioden (PLEDs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische Dünnschichttransistor (OTFTs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Laserdioden (O-Laser), hergestellt unter Verwendung von Lösungen gemäß Anspruch 17.